

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001071639 A**

(43) Date of publication of application: **21.03.01**

(51) Int. Cl.

**B41M 5/26**  
**G11B 7/24**

(21) Application number: **11249042**

(22) Date of filing: **02.09.99**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **SAITO NAOKI**  
**USAMI YOSHIHISA**  
**KOMORI NOBORU**

**(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM  
AND METHOD FOR RECORDING INFORMATION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical information recording medium capable of recording and reproducing particularly with a short wavelength laser beam having a wavelength of 550 nm or less and having excellent recording characteristics.

**SOLUTION:** In the optical recording medium comprising a recording layer capable of recording information by irradiating it with a laser beam on a substrate, the

layer contains a dye compound represented by  $R_1R_2C=CR_3\phi$  [wherein  $R_1$  and  $R_2$  are each independently an electron attractive group having a Hammett substitution constant  $\sigma_p$  of a range of 0.2 to 0.9,  $R_3$  is a hydrogen atom or a substituent,  $\phi$  is an aryl group or aromatic heterocyclic group having only the Hammett substitution constant  $\sigma_p$  of the range of -0.6 to 0.0 in such a manner that any two of  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_3$  and  $\phi$  may be bonded to each other to form a ring together with carbon atoms respectively bonded thereto.].

**COPYRIGHT: (C)2001,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-71639  
(P2001-71639A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	Y 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-249042  
(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72) 発明者 斎藤 直樹  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内  
(72) 発明者 宇佐美 由久  
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内  
(74) 代理人 100074675  
弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及び情報記録方法

## (57) 【要約】

【課題】 特に波長550nm以下の短波長レーザー光によって記録再生が可能であり、かつ優れた記録特性を有する高感度な光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上にレーザー光の照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(1)で表される色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体：



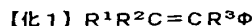
[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0.2~0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 $R^3$ は水素原子または置換基を表し、 $\Phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するアリール基または芳香族ヘテロ環基を表し、そして $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\Phi$ のうちの何れか二つが互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい]。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記的一般式(1)で表される色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体：

一般式(1)：



【式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 $R^3$ は水素原子または置換基を表し、 $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するアリール基または芳香族ヘテロ環基を表し（但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい）、そして $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\phi$ のうちの何れか二つが互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい】。

【請求項2】 一般式(1)の $R^1$ および $R^2$ で表されるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が、0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基が、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィノ基、ハロゲン原子、アルキニル基、ジアシルアミノ基、ホスホノ基、カルボキシル基、又はヘテロ環基である請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 一般式(1)の $\phi$ の置換基のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が、-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基が、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アリールアミノ基、モノアルキルアミノ基、ヒドロキシル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、1-イミダゾリル基、1-アジリジニル基、フェロセニル基、又は3-チエニル基である請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 色素化合物が、 $R^1$ および $R^2$ のうちの一方がシアノ基であり、 $R^3$ が水素原子であり、そして $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基で表される（但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい）請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

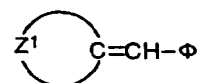
【請求項5】 色素化合物が、下記的一般式(1-B)で表される請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体：

一般式(1-B)：



2

## 一般式(1-B)



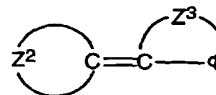
【式中、 $Z^1$ は、置換基を有していてもよい5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、そして $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す（但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい）】。

【請求項6】 色素化合物が、下記的一般式(1-C)で表される請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体：

一般式(1-C)：



## 一般式(1-C)



【式中、 $Z^2$ は、置換基を有していてもよい5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、 $Z^3$ は、 $\phi$ と炭素原子と共に5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、そして $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す（但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい）】。

【請求項7】 基板が、その表面に0.3～0.8 $\mu\text{m}$ のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項9】 記録層上方に更に保護層が設けられている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項10】 請求項1乃至9のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体に波長550nm以下のレーザ光を照射して情報を記録する情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザ光を用いて情報の記録および再生が可能な光情報記録媒体および情報記録方法に関するものである。特に本発明は、波長550nm以下の短波長レーザ光を用いて情報を記録するのに適したヒートモード型の光情報記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（光ディスク）が知られている。この光ディスクは、追記型CD（所謂CD-R）とも称され、その代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる光反射層、さらに樹脂製の保護層がこの順に積層状態で設けられている。そしてこのCD-Rへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光（通常は780nm付近の波長のレーザ光）をCD-Rに照射することにより行われ、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化（例えば、ピットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録される。一方、情報の読み取り（再生）もまた記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射することにより行われ、記録層の光学的特性が変化した部位（記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。

【0003】近年、記録密度のより高い光情報記録媒体が求められている。このような要望に対して、追記型デジタル・ビデオ・ディスク（所謂DVD-R）と称される光ディスクが提案されている（例えば、「日経ニューメディア」別冊「DVD」、1995年発行）。このDVD-Rは、照射されるレーザ光のトラッキングのための案内溝（プレグルーブ）がCD-Rに比べて半分以下（0.74～0.8μm）と狭く形成された透明な円盤状基板上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に光反射層、そして更に必要により保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造を有している。DVD-Rへの情報の記録再生は、可視レーザ光（通常は、630nm～680nmの範囲の波長のレーザ光）を照射することにより行われ、CD-Rより高密度の記録が可能であるとされている。

【0004】最近、インターネット等のネットワークやハイビジョンTVが急速に普及している。そのため、画像情報を安価簡便に記録するための大容量の記録媒体の要求が高まっている。DVD-Rは、大容量の記録媒体としての地位をある程度までは確保されるものの、将来の要求に対応できる程の充分大きな記録容量を有しているとは言えない。そこで、DVD-Rよりも更に短波長のレーザ光を用いることによって記録密度を向上させ、より大きな記録容量を備えた光ディスクの開発が進められている。例えば特開平11-53758号公報には、有機色素を含む記録層、及び銀又はその合金から形成された光反射層が設けられた構成の光情報記録媒体において、記録層側から光反射層側に向けて波長530nm以下のレーザ光を照射することにより、情報の記録再生を行う記録再生方法が開示されている。具体的には、記録

層の色素として、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素またはトリメチンシアニン色素を用いた光ディスクに、青色（波長410nm）又は青緑色（波長515nm）の半導体レーザ光を照射することにより情報の記録再生を行う情報記録再生方法が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者の検討では、上記特開平11-53758号公報に記載の光ディスクは、実用上感度、そして反射率や変調度などの記録特性においては尚充分でないことから更に改良を要することが判明した。本発明の課題は、CD-RやDVD-Rよりも更に短波長のレーザ光、特に波長550nm以下のレーザ光によって記録再生が可能であり、かつ優れた記録特性を有する光情報記録媒体を提供することである。また、本発明の課題は、短波長レーザ光に対して高い感度を示す特定の色素化合物を含む記録層を設けた光情報記録媒体を用いることにより、高密度の情報の記録が可能な情報記録方法を提供することでもある。

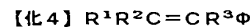
## 【0006】

20 【課題を解決するための手段】本発明者の研究により、前記一般式(1)で表される色素化合物（珪皮酸色素）を記録層の記録材料として用いることで、波長が550nm以下の短波長のレーザ光に対しても高い感度を示し、かつ高い反射率、そして高い変調度を与える良好な記録再生特性を備えた光情報記録媒体を製造できることが見出された。

【0007】本発明は、基板上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(1)で表される色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体：

一般式(1)：

## 【0008】



【0009】[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 $R^3$ は水素原子または置換基を表し、 $\Phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するアリール基または芳香族ヘテロ環基を表し（但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい）、そして $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\Phi$ のうちの何れか二つが互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい]にある。

【0010】本発明の色素化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\Phi$ のうちの何れか二つが互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成する場合、又は $\Phi$ 上の複数の置換基（電子供与性基）が環を形成する場合のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ は、環を構成する置換基の端（置換基部分として一番遠いところ）で切断して、水

素原子を付加した残基の $\sigma_p$ 値を意味する。ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ の算出方法を以下の例を用いて示す。

(1)  $R^1$ と $R^2$ が環を形成する場合(後述する例示化合物の1-9、1-10、1-12、1-13、1-14、1-15、1-16、1-17、1-19が該当する)

$R^1$ の置換基定数は、 $H-R^2-R^1$ -基の $\sigma_p$ 値を意味し、 $R^2$ の置換基定数は、 $H-R^1-R^2$ -基の $\sigma_p$ 値を意味する。

(2)  $R^1$ と $\phi$ が環を形成する場合(後述する例示化合物の1-27が該当する)

$R^1$ の置換基定数は、 $\phi$ と結合するところで切断し、 $-R^1-H$ の $\sigma_p$ 値を意味し、 $\phi$ の置換基定数は、 $H-R^1$ の $\sigma_p$ を意味する。上記の例の場合、両者は、向きが違いため、 $\sigma_p$ 値はそれぞれ異なる。

【0011】また本発明は、上記光情報記録媒体に波長550nm以下のレーザ光を照射して情報を記録する情報記録方法にもある。

【0012】本発明の光情報記録媒体は、以下の態様であることが好ましい。

(1) 一般式(1)の $R^1$ および $R^2$ で表されるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が、0.2~0.9の範囲にある電子吸引性基が、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィノ基、ハロゲン原子、アルキニル基、ジアシルアミノ基、ホスホノ基、カルボキシル基、又はヘテロ環基である光情報記録媒体。

(2) 一般式(1)の $\phi$ の置換基のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が、-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基が、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アリールアミノ基、モノアルキルアミノ基、ヒドロキシル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、1-イミダゾリル基、1-アジリジニル基、フェロセニル基、又は3-チエニル基である光情報記録媒体。

(3) 一般式(1)で表される色素化合物において、 $R^3$ が水素原子である光情報記録媒体。

(4) 一般式(1)で表される色素化合物において、 $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す光情報記録媒体。

【0013】(5) 色素化合物が、 $R^1$ および $R^2$ のうちの一方がシアノ基であり、 $R^3$ が水素原子であり、そして $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基で表される(但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成してい

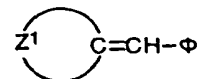
てもよい) 光情報記録媒体。

(6) 色素化合物が、下記的一般式(1-B)で表される光情報記録媒体：一般式(1-B)：

【0014】

【化5】

一般式(1-B)



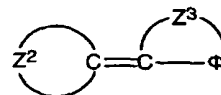
10 【0015】[式中、 $Z^1$ は、置換基を有していてもよい5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、そして $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す(但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい) ]。

(7) 色素化合物が、下記的一般式(1-C)で表される光情報記録媒体：一般式(1-C)：

【0016】

20 【化6】

一般式(1-C)



30 【0017】[式中、 $Z^2$ は、置換基を有していてもよい5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、 $Z^3$ は、 $\phi$ と炭素原子と共に5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、そして $\phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す(但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい) ]。

【0018】(8) 基板が、その表面に0.3~0.8 $\mu m$ のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられている光情報記録媒体。

40 (9) 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられている光情報記録媒体。

(10) 記録層上方に更に保護層が設けられている光情報記録媒体。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、記録層が一般式(1)で表される色素化合物を含有することを特徴とする。

一般式(1)：

【0020】

【化7】 $R^1R^2C=CR^3\phi$

50 【0021】上記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$

は、各々独立に、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が、0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表す。 $R^3$ は、水素原子または置換基を表す。 $\Phi$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が、-0.6～0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するアリール基または芳香族ヘテロ環基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\Phi$ のうちの何れか二つが互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

【0022】一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ で表される電子吸引性基のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ は、0.30～0.85の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、0.35～0.80の範囲にある。ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ は、例えばChem. Rev. 91, 165(1991)に記載されている。 $R^1$ および $R^2$ で表される該電子吸引性基の例としては、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1乃至10のアシル基(例、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ピバロイル、ベンゾイル)、炭素原子数2乃至10のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、炭素原子数7乃至11のアリールオキシカルボニル基(例、フェノキシカルボニル)、炭素原子数1乃至10のカルバモイル基(例、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、ジメチルカルバモイル)、炭素原子数1乃至10のアルキルスルホニル基(例、メタンスルホニル)、炭素原子数6乃至10のアリールスルホニル基(例、ベンゼンスルホニル)、炭素原子数1乃至10のアルコキシスルホニル基(例、メトキシスルホニル)、炭素原子数1乃至10のスルファモイル基(例、エチルスルファモイル、フェニルスルファモイル)、炭素原子数1乃至10のアルキルスルフィニル基(例、メタンスルフィニル、エタンスルフィニル)、炭素原子数6乃至10のアリールスルフィニル基(例、ベンゼンスルフィニル)、スルフィノ基、ハロゲン原子、炭素原子数2乃至10のアルキニル基(例、エチニル)、炭素原子数2乃至10のジアシラミノ基(例、ジアセチラミノ)、ホスホノ基、カルボキシ基、5乃至6員のヘテロ環基(例えば、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、3-ピリジル、5-(1H)-テトラゾリル、4-ピリミジル)を挙げることができる。

【0023】上記 $R^1$ および $R^2$ で表される電子吸引性基の好ましい例としては、シアノ基、ニトロ基、アシル基(特に、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル)、アルコキシカルボニル基(特に、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、カルバモイル基(特に、ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、アルキルスルホニル基(特に、メタンスルホニル)、アリールスルホニル基(特に、ベンゼンスルホニル)、スルファモイル基(特に、フェニルスルファモイル)、アルキルスルフィ

ニル基(特に、メタンスルフィニル)、5乃至6員のヘテロ環基(特に、5-(1H)-テトラゾリル)を挙げることができる。

【0024】一般式(1)において $R^3$ で表される置換基としては、例えば炭素原子数1～20の鎖状または環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル)、炭素原子数6～18の置換または無置換のアリール基(例えば、フェニル、クロロフェニル、2,4-ジ-tert-アミルフェニル、1-ナフチル)、炭素原子数7～18の置換または無置換のアラルキル基(例えば、ベンジル、アニシル)、炭素原子数2～20のアルケニル基(例えば、ビニル、2-メチルビニル)、炭素原子数2～20のアルキニル基(例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数2～20のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、炭素原子数1～20のアルコキシ基(例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、炭素原子数6～20のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ、トルオイル)、炭素原子数1～20のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ)、炭素原子数6～20のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、炭素原子数1～20のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、炭素原子数6～20のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、炭素原子数1～10のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル)、炭素原子数1～10のアミド基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド)、炭素原子数2～10のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、5乃至6員のヘテロ環基(例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などのヘテロ環)を挙げることができる。

【0025】上記 $R^3$ としては、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基又は炭素原子数7～10のアラルキル基が好ましく、更に好ましくは、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニルであり、特に好ましくは、水素原子である。

【0026】一般式(1)において $\Phi$ で表されるアリール基として好ましいものは、炭素原子数6～18のアリ

ール基（例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントラセニル）であり、更に好ましくはフェニル、1-ナフチルまたは2-ナフチルであり、特にフェニルが好ましい。

【0027】一般式(1)において $\phi$ で表される芳香族ヘテロ環基として好ましいものは、炭素原子数4~9の芳香族ヘテロ環であり、含有されるヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、特に含窒素芳香族ヘテロ環基が好ましく、例えば2-ピリジル、3-ピリジル、2-ピラジル、2-イミダゾリル、2-ピロリル、2-フリル、2-チオフェニル、3-インドリル、4-キノリニル、2-イソキノリニルを挙げることができる。

【0028】一般式(1)において $\phi$ として最も好ましいものはフェニルである。

【0029】一般式(1)において $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ は置換基を有していてもよく、置換基としては一般式(1)の $R^3$ の例として述べたものを挙げることができる。

【0030】一般式(1)において、 $\phi$ の置換基として許容されるものは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基であり、更に好ましくはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.55~0.0の範囲にある電子供与性基であり、特に好ましくは、-0.5~-0.1の範囲にある電子供与性基である。 $\phi$ の置換基となる電子供与性基の具体例としては、炭素原子数1乃至10アルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル）、炭素原子数2乃至10のアルケニル基（例、ビニル）、炭素原子数6乃至10のアリール基（例、フェニル）、炭素原子数6乃至10のアリールオキシ基（例、フェニルオキシ）、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、2-ヒドロキシエトキシ、カルボキシメトキシ、メトキシエトキシ）、炭素原子数6乃至10のアリールアミノ基（例、アニリノ、N-フェニル-N-エチルアミノ、1-インドリニル）、炭素原子

数1乃至10のモノアルキルアミノ基（例、メチルアミノ、エチルアミノ）、ヒドロキシル基、炭素原子数3乃至10のトリアルキルシリル基、炭素原子数3乃至10のトリアルキルシリルオキシ基、炭素原子数1乃至10のアシルアミノ基（例、アセトアミノ）、炭素原子数1乃至10のウレイド基（例、ジエチルウレイド、フェニルウレイド）、炭素原子数2乃至10のアルコシカルボニルアミノ基（例、イソブトキシカルボニルアミノ）、1-イミダゾリル基、1-アジリジニル基、フェロセニル基、および3-チエニル基を挙げることができる。

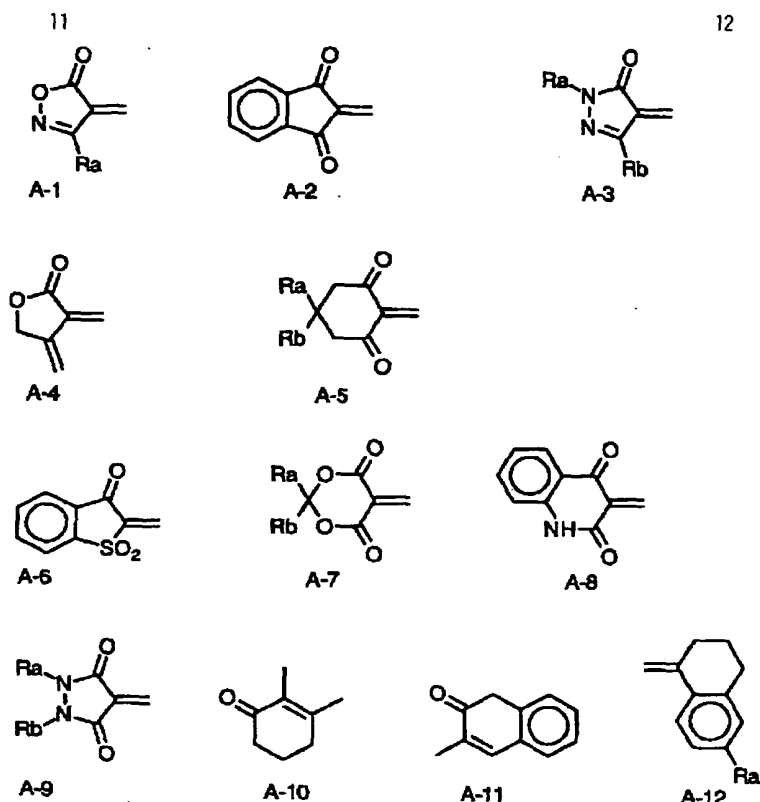
【0031】 $\phi$ の置換基となる電子供与性基の好ましい例としては、アルキル基（特に、メチル、エチル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル）、アリール基（特に、フェニル）、アリールオキシ基（特に、フェニルオキシ）、アルコキシ基（特に、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、シクロヘキシルオキシ、2-ヒドロキシエトキシ、カルボキシメトキシ）、アリールアミノ基（特に、アニリノ）、ヒドロキシル基、ウレイド基（特に、ジエチルウレイド）、及びアルコシカルボニルアミノ基（特に、イソブトキシカルボニルアミノ）を挙げることができる。

【0032】 $\phi$ がフェニル基の場合、上記の置換基は、フェニル基のオルト位あるいはパラ位に結合していることが好ましく、特にパラ位に結合している場合が好ましい。 $\phi$ が二以上の置換基を有する場合、これらの置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。形成される環としては、例えば、ジオキソラン環を挙げることができる。

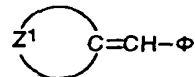
30 【0033】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\phi$ のうちの何れか二つが互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に形成される環としては、例えば、下記の式で表されるものを挙げることができる。下記の式において、Ra、及びRbは、それぞれ置換基を表し、置換基としては、例えば、前記 $R^3$ の置換基として挙げた例と同じものを挙げることができる。これらの環は、化合物中に二以上形成されていてもよい。

【0034】

【化8】



一般式(I-B)



【0035】本発明で用いる色素化合物は、下記の(1-A)、(1-B)、及び(1-C)で表される色素化合物であることが好ましい。

(1) (1-A)で表される色素化合物

$R^1$ および $R^2$ のうち的一方がシアノ基であり、 $R^3$ が水素原子であり、そして $\Phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基で表される色素化合物である(但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい)

【0036】 $R^1$ および $R^2$ のうち的一方がシアノ基である場合、他方の置換基は、前述した $R^1$ および $R^2$ で表される電子吸引性基の好ましい例の中から選ぶことができるが、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、又は5乃至6員のヘテロ環基である場合が更に好ましく、特に好ましくは、シアノ基である。フェニル基の置換基である電子供与性基の好ましい例としては、アルコキシ基、及びアリールアミノ基を挙げることができる。フェニル基が二以上の置換基を有する場合、これらの置換基は、互いに結合して環を形成する場合も好ましく、形成される環としては、前記ジオキソラン環を挙げることができる。

【0037】(2) (1-B)で表される色素化合物  
一般式(I-B)：

【0038】

【化9】

【0039】一般式(1-B)において、 $Z^1$ は、置換基を有していてもよい5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $\Phi$ は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す(但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい)。

【0040】 $Z^1$ を含む5員乃至6員の炭素環又は複素環としては、例えば、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $\Phi$ のうちの何れか二つが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。特に好ましくは、前記A-1、A-2、A-3、A-6、A-7、A-8、及びA-9の式で示される環を挙げることができる。

【0041】上記の環の置換基の例としては、前記 $R^3$ で表される置換基の例を挙げることができる。特に好ましいものとしては、アルキル基(例、メチル)、及びアリール基(例、フェニル)を挙げることができる。フェニル基の置換基である電子供与性基の好ましい例としては、アルコキシ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基及び複素環基を挙げることができる。フェニル基が二以上の置換基を有する場合、これらの置換基は、互いに結合して環を形成する場合も好ましく、形成される環としては、前記ジオキソラン環を挙げることができる。

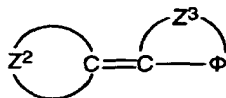
【0042】(3) (I-C) で表される色素化合物

一般式 (I-C) :

【0043】

【化10】

一般式 (I-C)



【0044】一般式 (I-C) において、 $Z^2$ は、置換基を有していてもよい5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $Z^3$ は、炭素原子とΦと共に5員乃至6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表す。そしてΦは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が-0.6~0.0の範囲にある電子供与性基のみを有するフェニル基を表す(但し、電子供与性基を二以上有する場合には、これらの電子供与性基が互いに結合して環を形成していてもよい)。

【0045】 $Z^2$ を含む5員乃至6員の炭素環又は複素環としては、例えば、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及びΦのうちの何れか二つが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。好ましくは、前記A-4の式で示される環を挙げることができる。 $Z^3$ を含む5員乃至6員の炭素環としては、シクロヘキサン環が好ましい。フェニル基の置換基である電子供与性基の好ましい例としては、アルコキシ基を挙げることができる。

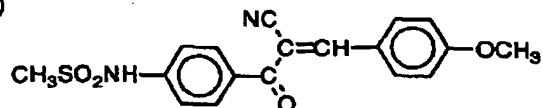
【0046】一般式 (I) で表される化合物は、任意の位置で結合して多量体を形成していてもよく、この場合の各単位は互いに同一でも異なってもよく、またポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セルロース等のポリマー鎖に結合していてもよい。

【0047】以下に、一般式 (I) で表される色素化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

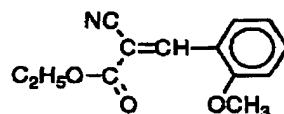
【0048】

【化11】

(I-1)

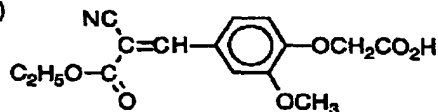


(I-2)

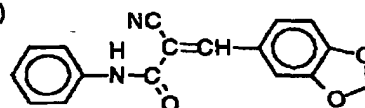


10

(I-3)

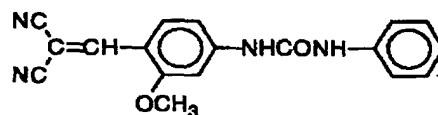


(I-4)



20

(I-5)

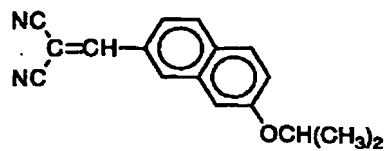


【0049】

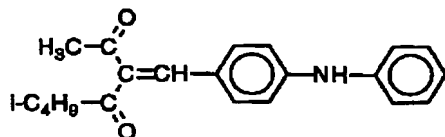
【化12】

15

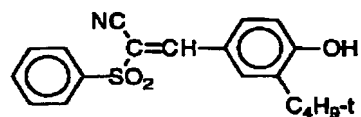
(I-6)



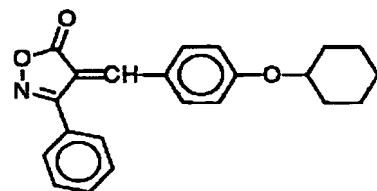
(I-7)



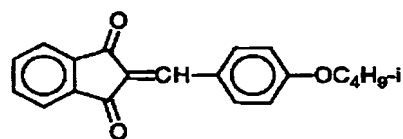
(I-8)



(I-9)



(I-10)

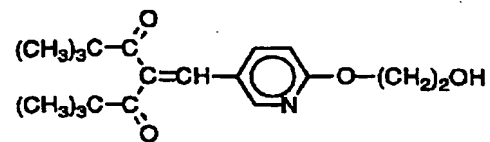


【0050】

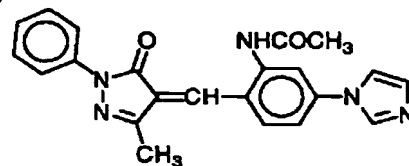
【化13】

16

(I-11)

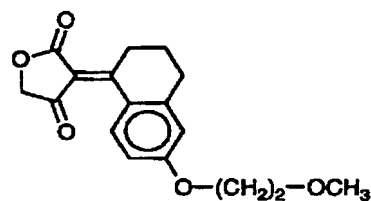


(I-12)



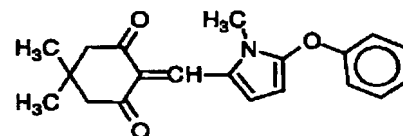
10

(I-13)

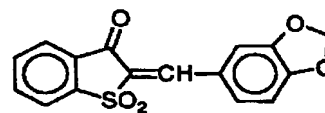


20

(I-14)



(I-15)



30

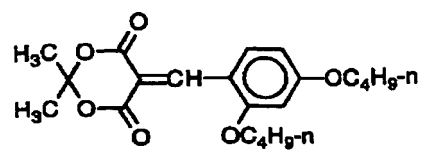
【0051】

【化14】

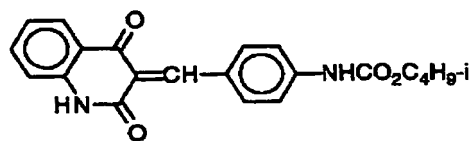
17

18

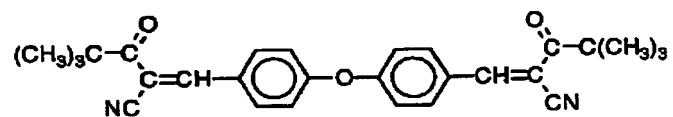
(I-16)



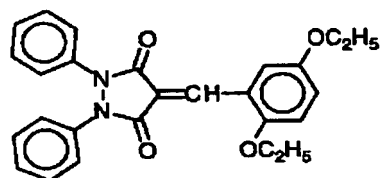
(I-17)



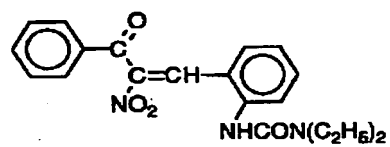
(I-18)



(I-19)



(I-20)



【0052】

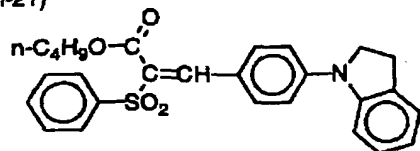
【化15】

\* 【0053】

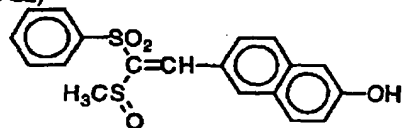
【化16】

19

(I-21)

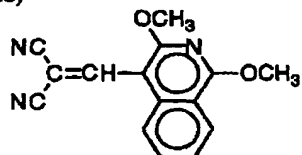


(I-22)

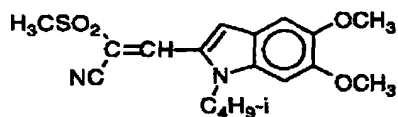


10

(I-23)

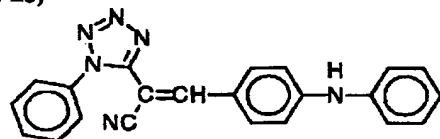


(I-24)



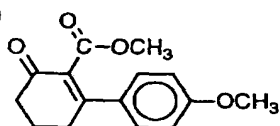
20

(I-25)

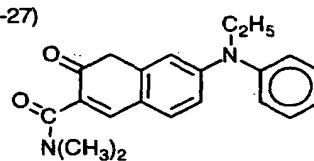


\*

(I-26)



(I-27)



【0054】本発明に用いられる一般式(1)で表される色素化合物は、例えば、特公昭39-11956号、同56-21141号、及び同61-26055号の各公報、そして米国特許第3707375号明細書に記載の方法、もしくはこれらに類似の方法により合成することができる。次に本発明に用いられる一般式(1)で表

される化合物の合成法を述べる。

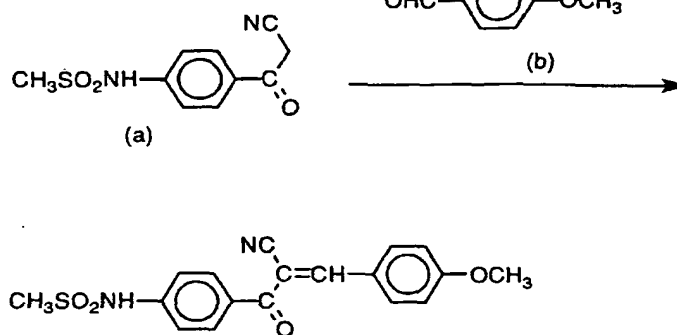
【化合物(1-1)の合成】下記の反応スキームに従って本発明の例示化合物(1-1)を合成した。

【0055】

【化17】

21

22



【0056】化合物(a) 11.9g、化合物(b) 7.50gおよび酢酸アンモニウム0.3gをメタノール100mL中に分散し、2時間加熱還流した。アセトニトリル50mLおよびピペリジン1mLを添加し、更に2時間加熱還流した。放冷後、反応混合物を水中へ注入し、析出した固体を濾取した。エタノールから再結晶することにより、目的の化合物(I-1) 8.50gを黄色結晶として得た(融点173~175℃)。他の化合物も同様の方法によって容易に合成することができる。

【0057】本発明の光情報記録媒体は、基板上に前記一般式(1)で表される色素化合物を含有する記録層を有する。本発明の光情報記録媒体には、種々の構成のものが含まれる。本発明の光情報記録媒体は、一定のトラックピッチのプレグループが形成された円盤状基板上に記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成、あるいは該基板上に光反射層、記録層および保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、一定のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板上に記録層及び光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれの記録層が内側となるように接合された構成のものも好ましい。

【0058】本発明の光情報記録媒体においては、より高い記録密度を達成するためにCD-RやDVD-Rに比べて、より狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが可能である。本発明の光情報記録媒体の場合、該トラックピッチは0.3~0.8μmの範囲にあることが好ましく、更に0.4~0.6μmの範囲にあることが好ましい。

【0059】本発明の光情報記録媒体として、円盤状基板上に記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成のものを例にとって以下にその製造方法を説明する。本発明の光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスボ

リオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができる。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0060】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20μmの範囲にあり、好ましくは0.01~10μmの範囲である。

【0061】記録層の形成は、前記色素化合物、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；

2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上併用することができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、あるいは潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0062】結合剤を使用する場合に、結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.01倍量～50倍量（重量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（重量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の色素の濃度は、一般に0.01～10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5重量%の範囲にある。

【0063】塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは50～300nmの範囲にある。

【0064】記録層には、記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げることができる。好ましい一重項酸素クエンチャー

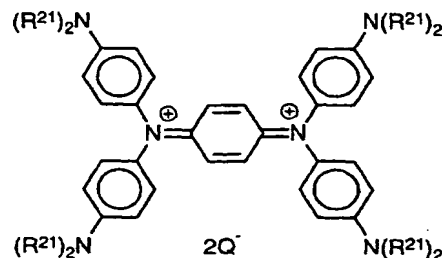
一の例としては、下記的一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

一般式(II)：

【0065】

【化18】

10



【0066】（但し、 $R^{21}$ は置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、そして $Q^-$ はアニオンを表わす。）

一般式(II)において、 $R^{21}$ は置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1～6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（例、F、Cl）、アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）、アルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ）、アシル基（例、アセチル、プロピオニル）、アシルオキシ基（例、アセトキシ、プロピオニルオキシ）、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、アルケニル基（例、ビニル）、アリール基（例、フェニル、ナフチル）を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。 $Q^-$ のアニオンの好ましい例としては、 $ClO_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、及び $SbF_6^-$ を挙げることができる。一般式(II)で表される化合物例を表1に記載する。

【0067】

【表1】

表1

化合物番号	$R^{21}$	$Q^-$
II-1	$CH_3$	$ClO_4^-$
II-2	$C_2H_5$	$ClO_4^-$
II-3	$n-C_3H_7$	$ClO_4^-$
II-4	$n-C_4H_9$	$ClO_4^-$
II-5	$n-C_5H_{11}$	$ClO_4^-$
II-6	$n-C_4H_9$	$SbF_6^-$
II-7	$n-C_4H_9$	$BF_4^-$
II-8	$n-C_4H_9$	$AsF_6^-$

【0068】前記一重項酸素クエンチャーなどの褪色防止剤の使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50重量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45重量%

50

の範囲、更に好ましくは、3~40重量%の範囲、特に好ましくは5~25重量%の範囲である。

【0069】記録層の上には、情報の再生時における反射率の向上の目的で光反射層を設けることが好ましい。光反射層の材料である光反射性物質はレーザーに対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、S、e、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au金属、Ag金属、あるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Ag金属、あるいはAg合金である。好ましいAu又はAg合金としては、それぞれPt、Cu、及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含む合金を挙げることができる。光反射層は、例えば、上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10~300nmの範囲にあり、50~200nmの範囲にあることが好ましい。

【0070】光反射層の上には、記録層や光反射層を物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けることが好ましい。なお、DVD-R型の光情報記録媒体の製造の場合と同様の形態、すなわち二枚の基板を記録層を内側にして張り合わせる構成をとる場合は、必ずしも保護層の付設は必要ではない。保護層に用いられる材料の例としては、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1~100μmの範囲にある。以上の工程により、基板上に、記録層、光反射層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0071】本発明の光情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず光情報記録媒体を定線速度(CDフォーマットの場合は1.2~1.4m/秒)または定角速度にて回転させながら、基板側あるいは保護層側から半導体レーザー光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的変化(例えば、ピットの生成)が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録されると考えられる。本発明においては、記録光として390~550nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザー光が用いられる。好ましい光源としては390~415nmの範囲の発振波長を有する青色半導体レーザー、中心発振波長515nmの青緑色半導体レーザー、中心発振波長650nmの赤外半導体レーザーを光導波路素子を使って半分の波長にした中心発振波長425nmの青色SHGレーザーを挙げることができる。中でも記録密度の点で青色半導体またはSHGレーザーを用いることが特に好ましい。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザー光を基板側あるいは保護層側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0072】

【実施例】次に、実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0073】[実施例1]化合物(1-1)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液(濃度:1重量%)を得た。この塗布液を表面にスパイラル状のプレグループ(トラックピッチ:0.6μm、グループ幅:0.3μm、グループの深さ:0.15μm)が射出成形により形成されたポリカーボネート基板(直径:120mm、厚さ:0.6mm)のそのプレグループ側の表面にスピンコート法により塗布し、記録層(厚さ(プレグループ内):約120nm)を形成した。次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約100nmの光反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂(SD318、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、層厚7μmの保護層を形成した。以上の工程により本発明に従う光ディスクを得た。

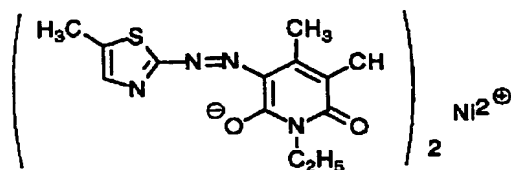
【0074】[実施例2]~[実施例10]実施例1において、化合物(1-1)を表2に示す化合物に変えた(使用量は変更なし)こと以外は同様にして、本発明に従う光ディスクを製造した。

【0075】[比較例1]~[比較例4]実施例1において、化合物(1-1)を下記に示す比較用色素化合物A~D(使用量は変更なし)に変更したこと以外は同様にして、比較用の光ディスクを製造した。

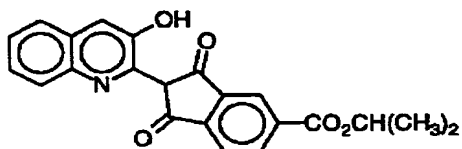
【0076】

\* \* 【化19】

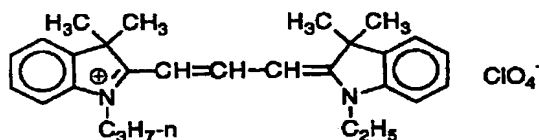
比較化合物A(特開平11-53758号公報記載の具体例(a))



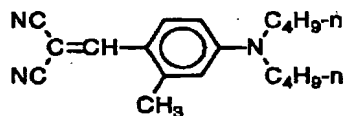
比較化合物B(特開平11-53758号公報記載の具体例(b))



比較化合物C(特開平11-53758号公報記載の具体例(c))



比較化合物D(特開平11-53758号公報記載の具体例(f))



【0077】上記の実施例及び比較例の光ディスクの記録層に用いた色素化合物の置換基定数 ( $\sigma_p$ ) の値を下記の表2に示す。

※【0078】

【表2】

※

表2

記録層の 色素化合物	ハメットの置換基定数 ( $\sigma_p$ )		
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	φの置換基
実施例1 (1-1)	0.66(CN)	0.90	-0.27
実施例2 (1-2)	0.66(CN)	0.45	-0.27
実施例3 (1-4)	0.66(CN)	0.41	-0.27、-0.27
実施例4 (1-5)	0.66(CN)	0.66(CN)	-0.27、-0.22*
実施例5 (1-6)	0.66(CN)	0.66(CN)	-0.45
実施例6 (1-10)	0.43	0.43	-0.45
実施例7 (1-13)	0.45	0.50	-0.22
実施例8 (1-15)	0.68	0.43	-0.27、-0.27
実施例9 (1-18)	0.50	0.66(CN)	-0.03
実施例10 (1-25)	0.56	0.66(CN)	-0.56

比較例4 D 0.66(CN) 0.66(CN) -0.93、-0.17(CH<sub>3</sub>)

\* 実施例4の中の置換基の $\sigma_p$  : -0.27 (OCH<sub>3</sub>)、-0.22(NHCONH-フェニル)

【0079】尚、実施例3及び実施例8で用いた色素化合物(1-4)及び(1-15)は、 $\pi$ 上の置換基同士が互いに結合してそれぞれジオキソラン環を形成している。この場合の中の置換基のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ は、本発明で定義する置換基定数の算出法に従うと、(-O-CH<sub>2</sub>-OH-基)として計算されるが、水素原子が付加しても $\sigma_p$ 値は殆ど変化しないためジオキソラン環の文献値(-O-CH<sub>2</sub>-O-基として記載)の $\sigma_p$ 値(-0.27)を採用した。

\* 【0080】[光ディスクとしての評価] 作製した光ディスクに線速度3.5m/秒で14T-EFM信号を波長408nmの青色半導体レーザーを用いて記録した後、記録した信号を再生した。最適パワーでの変調度、グループ反射率、及び感度を測定した。記録および記録特性の評価はパルステック社製DDU1000を用いて行った。評価結果を表3に示す。

【0081】

\* 【表3】

表3

記録層の 色素化合物		未記録部 反射率 (%)	変調度(%) (記録パワー : 7mW)	感度 (mW)
実施例1	(1-1)	81	60	11
実施例2	(1-2)	78	56	12
実施例3	(1-4)	80	58	11
実施例4	(1-5)	77	55	13
実施例5	(1-6)	76	60	11
実施例6	(1-10)	82	61	10
実施例7	(1-13)	76	57	13
実施例8	(1-15)	78	60	12
実施例9	(1-18)	79	58	14
実施例10	(1-25)	75	62	12
比較例1	A	44	38	19
比較例2	B	50	43	20
比較例3	C	36	35	18
比較例4	D	48	47	16

【0082】表3の結果から、本発明の特徴とする色素化合物を含有する記録層を有する光ディスク(実施例1~10)は、比較化合物A~Dを含む記録層を有する光ディスク(比較例1~4)に比べて、上記青色半導体レーザーによる短波長レーザー光に対して高い反射率を示し、かつ高い変調度を与え、しかも高感度であることがわかる。従って本発明に従う色素化合物を用いることで、短波長レーザー光に対して高い記録特性を備えた光ディスクが得られることがわかる。

【0083】

【発明の効果】本発明の特徴とする色素化合物を用いることにより、550nm以下の短波長のレーザー光に対して高い反射率を示し、かつ高変調度を与える高感度な光情報記録媒体を得ることができる。従って、CD-RやDVD-Rの場合よりも情報の高密度記録が可能となり、更に大容量の情報の記録が可能な光情報記録媒体を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小森 昇

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA32 FA01

FA12 FA14 FB42

5D029 JA04 JB28